

プラズマ回転電極法で作製した急冷Ti₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の微細組織形成

Microstructure Formation in Ti₅₀Al₄₅Mo₅ Alloy Powders Extra-fast Solidified by Plasma Rotating Electrode Process

九州大学 先端科学技術共同研究センター 教授 桑野 範之 Noriyuki Kuwano
 同上 大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部 助手 波多 聡 Satoshi Hata
 大分工業高等専門学校 校長 沖 憲典 Kensuke Oki

1 緒論

合金粉末の製造法としては、メカニカルアロイング法、ガスアトマイズ法、プラズマ回転電極法などが挙げられる。この中で、プラズマ回転電極法 (plasma rotating electrode process; PREP) は、球形かつ不純物混入のない急冷凝固粉末の作製法のひとつである¹⁻³⁾。PREPで作製した合金粉末は、しばしば熱平衡状態から大きく離れた微細組織を有しており⁴⁻⁶⁾、そのような非平衡組織が粉末の焼結性の向上に寄与することが報告されている⁴⁾。なかでもTi合金粉末は、複雑な形状をもつ部品のnear-net-shape成形などへの利用が考えられており、その組織解明は高温域における合金の凝固過程や相変態など動的挙動の把握という観点からも、興味深い研究対象となっている⁴⁻⁶⁾。

著者ら^{7,8)}はTi₅₀Al₄₅Mo₅ (at.%) 3元合金粉末をPREPにより作製し、その微細組織や相変態過程を研究してきた。PREPで作製した粒径400~1000 μmのTi₅₀Al₄₅Mo₅粉末は、体心立方構造のβ相が規則化したβ₂ (B2) 相と、最密六方構造のα相または規則化したα₂ (D0₁₉) 相からなっていた。SinghとBanerjee⁹⁾が報告したTi₅₀Al₄₅Mo₅組成付近のTi-Al-Mo3元系状態図 (Fig.1) から、この相状態は約1300℃の高温状態が保持されたものであると考えられる。700~1100℃で熱処理を施すと面心立方構造を基本とするγ (L1₀) 相が生成し、熱平衡である(α₂+β₂+γ) 3相共存状態へと転移した。

X線回折ならびに組織観察の結果、このPREP粉末の組織は部位によって大きく異なることが判明した⁸⁾。粉末中心部では、β₂マトリクス中に針状のαまたはα₂相が生成していた。これは、急冷中に初晶βまたはβ₂から針状αが形成されたことを示している¹⁰⁾。一方、粉末表面部の組織は中心部とは大きく異なり、バラの花 (rosette) に似た形態をもつデンドライトが多数生成していた。この“バラの花”は等方

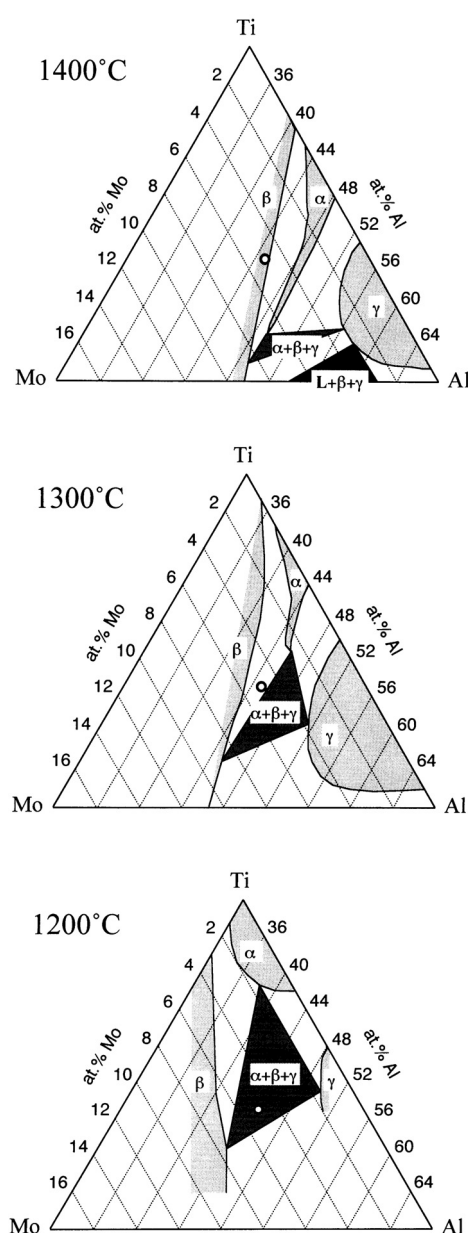


Fig.1 SinghとBanerjee⁹⁾が報告したTi-Al-Mo 3元系部分状態図上から順に1400℃、1300℃、1200℃。○印はTi₅₀Al₄₅Mo₅組成を表す。

的であることから、デンドライトは立方晶系の β あるいは β_2 相のものと考えられる。しかしながら、X線回折分析^{7,8)}からは粉末表面部が主として六方晶系の α (α_2) 相で構成されていることが判明しており、組織と相状態の明確な対応が得られていない。このように、PREPで作製したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の不均一な組織、およびその形成プロセスについては不明な点が多い。

本研究では、PREPで作製したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の微細組織とその形成プロセスの解明を目的として、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による分析、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。粉末表面部については、上記の解析に加えて後方電子回折 (EBSD) 分析を試みた。得られた解析結果を基に、Ti₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の凝固および相変態過程を考察した。

2 実験方法

Ti、Al、Mo純金属 (純度は3Nから4N) から焼結法により作製されたパルク状Ti₅₀Al₄₅Mo₅合金 (共立マテリアル (株) 製) を、福田金属箔粉工業 (株) の協力により、常圧よりもやや高いAr雰囲気中でPREP処理により溶解し、粉末試料を作製した。

SEMによる粉末表面および断面の観察では、観察面をKroll液 (HF (46%) : HNO₃ : H₂O = 1 : 4 : 5) で腐食した試料を用いた。粉末表面のEBSD分析を行う試料については、腐食により生じた表面生成物を除去するために、メタノール・アセトン・クエン酸混合液による洗浄を行った。EPMA分析では粉末断面におけるTi、Al、Moの濃度分布を調べた。TEM観察用試料は以下の2種類を用意した。1つは断面観察用試料で、エポキシ樹脂で試料を固定した後、通常の機械研磨およびイオン研磨により薄膜化した⁵⁾。もう1つは粉末表面部を広範囲で観察するための試料で、エポキシ樹脂中に包埋した粉末を1方向から機械研磨し、集束イオンビーム (FIB) 加工により粉末表面とほぼ平行な膜面をもつ薄膜試料を得た。TEM観察は、日本電子製JEM-200CXおよびJEM-2000FXにより加速電圧200kVで行った。

3 実験結果

3.1 SEM, EBSD, EPMA分析

Fig.2はPREPにより作製したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の表面のSEM像である。5秒間腐食した (a) では、以前報告したように^{7,8)}、10~100 μ mの大きさの“バラの花”型デンドライトと、その間を埋める数 μ m程度の小さな等軸粒が観察される。30秒間腐食すると (b) の通り、小さな等軸粒は優

先的に溶解し、“バラの花”の内側にはデンドライトアームが現れた。デンドライトアームは明確な結晶学的特徴をもっておらず、McCulloughら^{4,11)}が報告したものと類似していることから、“バラの花”型デンドライトの領域は立方晶の β または β_2 相のように見えるが、X線回折では主に六方晶で構成されていることがわかっている。今回は、空間分解能が0.2 μ m¹²⁾とX線回折に比べて浅いEBSDで粉末表面を調査した。

Ti₅₀Al₄₅Mo₅粉末表面から得られた典型的なEBSDパターンをFig.3に示す。(a) のような菊池線が検出されたのは大きな“バラの花”型デンドライト領域からのみであった。こ

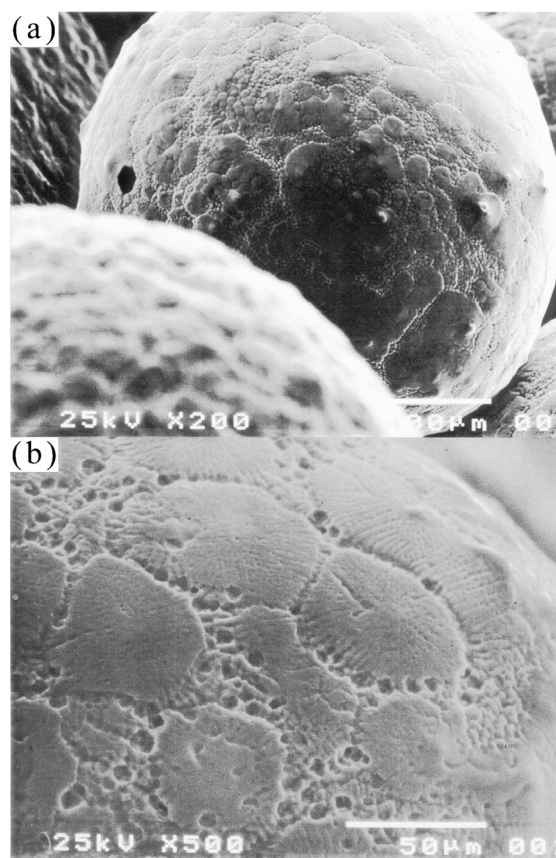


Fig.2 PREPで作製したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の表面SEM像
Kroll液により5秒間腐食 (a)、30秒間腐食 (b)。

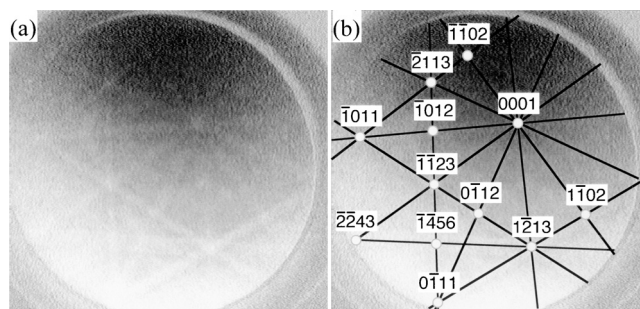


Fig.3 “バラの花 (rosette)” 型デンドライト領域から得られた典型的なEBSDパターン (a)、およびその指数付け (b)
パターンは六方晶系の対称性を示している。

これは、粉末表面が球面でしかも凹凸があるためであると考えられる¹²⁾。指数付けの結果 (b) からわかるように、(a) のEBSDパターンは六方晶の対称性を示している。粉末表面から得られたいずれのEBSDパターンも、Fig.3と同様の六方晶の対称性を有していた。このことは、粉末表面に形成された“バラの花”型デンドライトを構成しているのは β や β_2 相ではなく、 α または α_2 相であることを示している。X線回折でも α 、 α_2 相が認められたが、今回浅い表面でも α 、 α_2 相であることが確認された。

Fig.4はTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の典型的な断面SEM像である。粉末は2つの異なる微細組織から成っている。1つはデンドライト状組織で、これは粉末表面付近に位置する傾向がある。もう1つは等軸粒組織で、粉末内部に多く形成されている。Fig.4 (a) を見るとわかるように、比較的大きな等軸粒はデンドライト部に比べて明るいコントラストを示している。これは、粉末内部で局所的な組成不均一が存在することを意味している。Fig.5はEPMA分析により粉末内部での組成不均一性について調べた結果である。Fig.5 (a) の粉末断面におけるTi、Al、Moの分布をグレースケールで表示したものが、それぞれ (b)、(c)、(d) である。ここで、明るいコントラストは元素濃度が高いことを意味する。Ti濃度 (b) は粗大な等軸粒の中心部でやや低い。Al濃度 (c) とMo濃度 (d) は互いに逆の傾向を示しており、等軸粒領域ではAl濃度は低くMo濃度は高い。一方、デンドライト領域ではAl濃度が高くMo濃度は低い。SinghとBanerjee^{9,10)}が報告したTi-Al-Mo合金の相平衡によると、合金組成がTi_{100-x-y}Al_xMo_y (44≤x≤48, 2≤y≤6) のときの液相からの初晶は β であり、

β 相はMo濃度が高く、Al濃度が低いほど高温域まで安定となる (Fig.1を参照)。このことから、今回のTi₅₀Al₄₅Mo₅粉末では、粉末内部に見られる粗大な等軸粒領域から凝固が開始したと考えられる。

Fig.4 (b) は (a) の矢印で示した領域の拡大像である。粉末内部に位置した等軸粒 (領域A) と粉末表面部の“バラの花”型デンドライト (領域B) は互いに接している。領域Aの拡大像 (c) を見ると、明るいコントラストのマトリクス中に暗いコントラストを示す針状析出物が観察される。マトリクスの周辺部には網目状組織が形成されており (D)、それらはデンドライト粒の暗いコントラスト (E) で囲まれている。領域Bの拡大像 (d) を見ると、針状析出物を含んだ領域 (C') が“バラの花”型デンドライトの中心部に位置している。領域C'の周りにはデンドライト粒 (E') に囲まれた網目状組織 (D') が形成されている。(c) と (d) を比べるとわかるように、領域CとC'、DとD'、EとE'はそれぞれ類似の構造的特徴をもっている。

Fig.4に示したTi₅₀Al₄₅Mo₅粉末断面の微細組織は、SinghとBanerjee¹⁰⁾が報告したバルク状Ti-Al-Mo合金の凝固組織と類似していることが判明した。例えば、領域C (またはC') に見られる組織は、Ti_{54-x}Al₄₆Mo_xまたはTi_{56-x}Al₄₄Mo_x (2≤x≤6) バルク合金の凝固組織と良い一致を示した。これらのバルク合金は液相から β 単相へと凝固する。したがって、領域C (C') はマトリクスが β (または β_2) 相で、マトリクス中に生成した針状析出物は α (または α_2) 相と同定される。同様に、領域D (D') とE (E') の組織は、Ti₄₄Al₅₀Mo₆またはTi_{52-x}Al₄₈Mo_x (2≤x≤6) バルク合金の凝

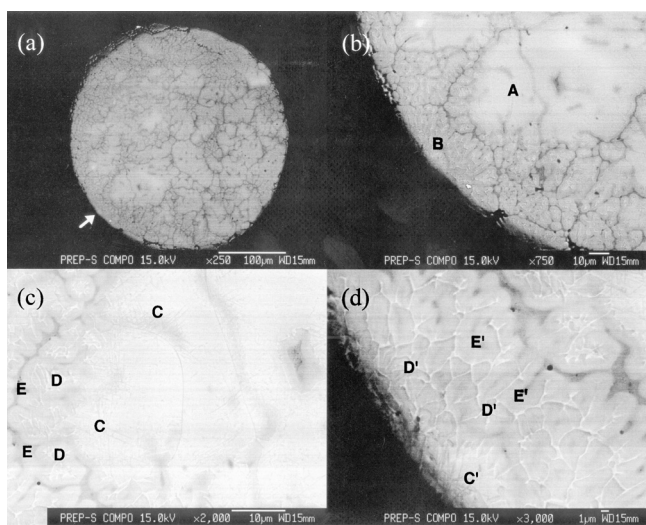


Fig.4 Kroll液で腐食したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の断面像 (a)、および矢印で示した領域の拡大像 (b)
(c) と (d) はそれぞれ像 (b) における領域AとBの拡大像
A : 等軸粒、B : “バラの花”型デンドライト、
CおよびC' : 針状析出物、DおよびD' : 網目状組織、
EおよびE' : デンドライト粒。

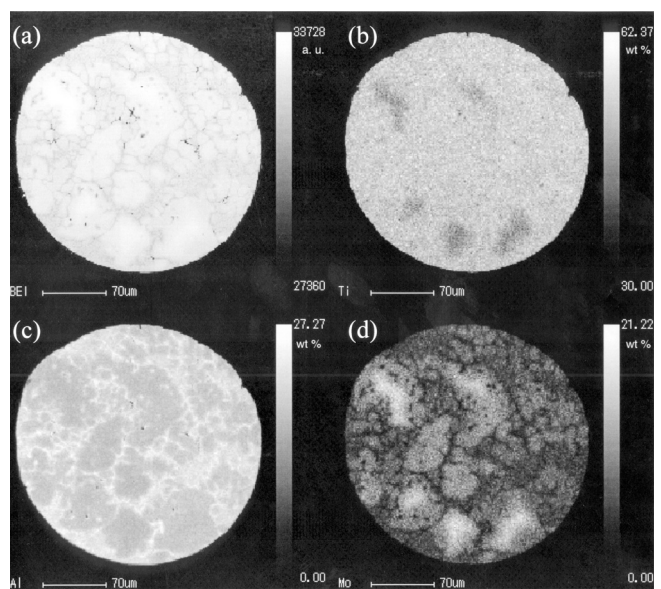


Fig.5 EPMA分析から得られた、粉末断面 (a) でのTi (b)、Al (c)、Mo (d) の分布
明るいコントラストは高濃度であることを意味する。

固組織と良い対応関係が見られた。これらの合金は初晶 β と液相Lの包晶反応、 $L + \beta \rightarrow L + \beta + \alpha$ を示す。そのため、領域D (D')の明るい網目状組織は β (β_2)相であり、暗いコントラストを示すデンドライト部E (E')は α (α_2)相であると判断される。以上の粉末組織における相の同定結果は、Fig.3のEBSD分析およびFig.4のEPMA分析の結果と良く対応している。

3.2 TEM観察

PREPで作製したTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の中心部の典型的なTEM像をFig.6に示す。(a)は β_2 相の $100\beta_2$ 規則格子反射で結像した粗大な β_2 粒の暗視野像である。大きさ $10\mu\text{m}$ 以上の β_2 粒の中には、急冷中に生じたと思われる多数の逆位相境界が認められる(図中矢印)。別の領域の $100\beta_2$ 暗視野像(b)では、 β_2 マトリクス中に針状の α_2 (または α)相が生成している。(b)中に矢印で示したように、 β_2 マトリクスの逆位相境界は針状 α_2 (α)相を貫いている。これは、 $\beta \rightarrow \beta_2$ の規則化が α_2 (α)相の形成よりも先に起こったことを意味している。すなわち、針状 α_2 (α)相は以下の相転移過程、 $\beta_2 \rightarrow \beta_2 + \alpha \rightarrow \beta_2 + \alpha_2$ により生成したといえる。

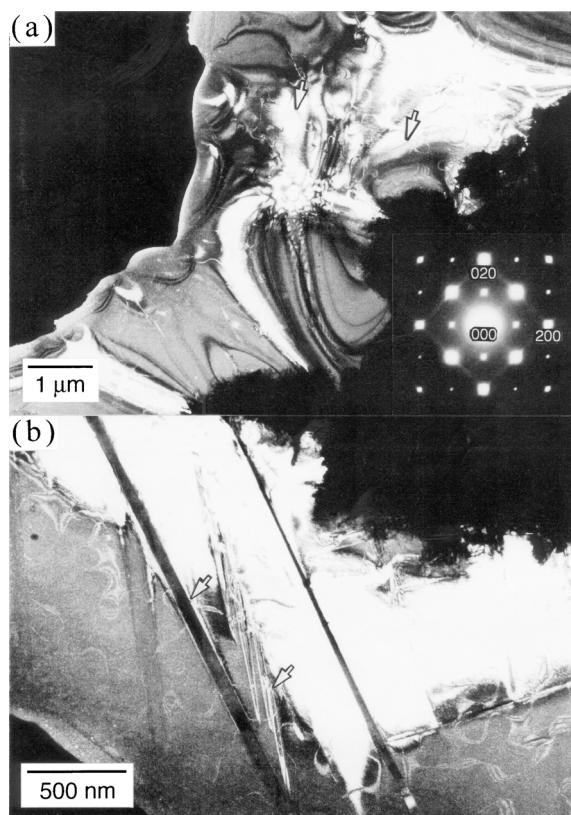


Fig.6 (a) : 粉末中心部の $100\beta_2$ 暗視野像および電子回折図形
粗大な β_2 マトリクス中に逆位相境界が観察される
(図中矢印)。
(b) : β_2 マトリクス中に形成された針状 α (または α_2)相
 β_2 マトリクスの逆位相境界は針状 α (α_2)相を貫いている
(図中矢印)。

このようなTi-Al-Mo系での β_2 規則相の高温安定性は、第1原理に基づく理論計算から示唆されている¹³⁾。

β_2 マトリクスと針状 α_2 相の結晶学的関係について以下に述べる。Fig.7は β_2 相の $[1\bar{1}1]_{\beta_2}$ 晶帯軸入射の条件で撮影した明視野像である。針状生成物が交角 60° の関係で交差した組織が観察される。(a)および(b)の電子回折図形は、明視野像中のaおよびbの領域から得たものである。マトリクス領域aの回折図形(a)には、 β_2 相の基本格子反射に加えて、 $hkl = \frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ (図中矢印)およびそれと等価な位置に弱い反射が現れている。一方、暗いコントラストを示している針状析出物の領域bの回折図形(b)は、 α_2 相の $[\bar{2}110]_{\alpha_2}$ 入射のものと同定できる。明視野像と(b)の回折図形からわかるように、領域bの α_2 針状析出物は $[0001]_{\alpha_2}$ 方向に長い形状をとっている。(b)における 0002_{α_2} および $01\bar{1}1_{\alpha_2}$ 反射(α_2 相の指数は α 相の基本格子に基づいている)の位置は、それぞれ(a)の 110_{β_2} および 011_{β_2} 反射の位置とほぼ一致している。このことは、針状 α (α_2)と β_2 マトリクスの間にBurgersの関係¹⁴⁾

$$\begin{aligned} \{0001\}_{\alpha(\alpha_2)} // \{110\}_{\beta_2} \\ \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha(\alpha_2)} // \langle 111 \rangle_{\beta_2} \end{aligned}$$

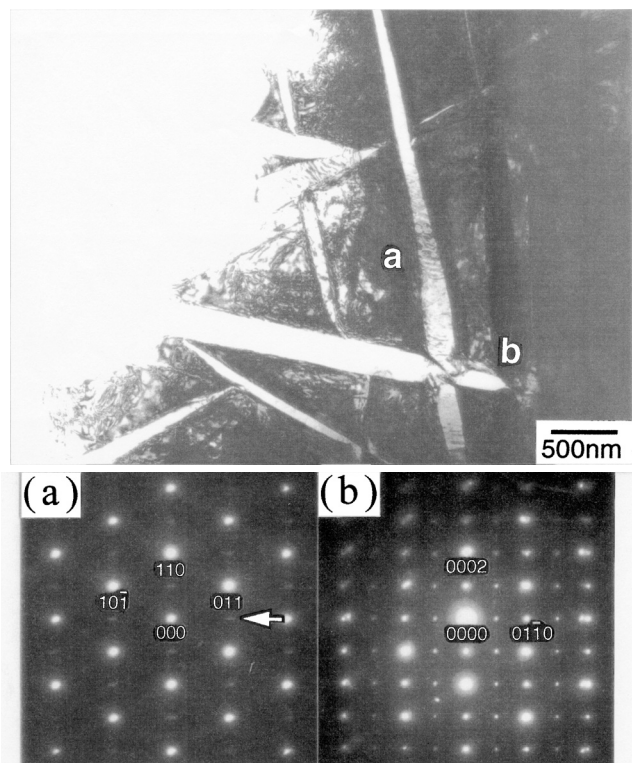


Fig.7 $[1\bar{1}1]_{\beta_2}$ 晶帯軸入射の条件で撮影した粉末中心部の明視野像
針状 α (α_2)相は互いに 60° の交角をもって生成している。
(a) : β_2 マトリクスの領域aから得られた $[1\bar{1}1]_{\beta_2}$ 回折図形。
(b) : 暗いコントラストを示す針状生成物の領域bから得られた
 $[\bar{2}110]_{\alpha_2}$ 回折図形。
(b)の 0002_{α_2} と $01\bar{1}1_{\alpha_2}$ 反射位置は、それぞれ(a)の 110_{β_2} と 011_{β_2}
反射位置とほぼ一致している。(a)に見られる $hkl = \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ の弱い反
射(図中矢印)は α 相の $01\bar{1}0$ 反射に対応する。

が成立していることを意味している。この方位関係より、(a)に見られる弱い $\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$ 反射は(b)の $01\bar{1}0_{\alpha_2}$ 反射に対応することがわかる。さらに、(a)の回折図形には、 α_2 相の $D0_{19}$ 規則格子反射(例えば $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}0_{\alpha_2}$)は見られない。このことは、明視野像中の領域aにおいて β_2 マトリクスの $[110]_{\beta_2}$ 方向に平行なc軸をもつ針状 α 相の核生成が起きていることを示唆している。Fig.7に見られる微細組織は、急冷されたTi-6Al-4V合金に生成した針状 α' マルテンサイト¹⁵⁾と類似している。したがって、今回のTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末における針状 α (α_2)析出物は、マルテンサイト的な変態により生じた可能性も考えられる。

次に、FIB加工により作製した粉末表面試料のTEM観察結果について述べる。Fig.8(a)は 110_{β_2} 反射で結像した暗視野像である。上下に貫く直線状のコントラストはFIB加工時に導入された傷である。粉末表面部は主に直径2~10 μ mの α_2 等軸粒から成っており、 α_2 粒の間には少量の β_2 粒が存在している。これは、Fig.3のEBSD分析の結果と合致している。隣接している α_2 粒同士は10~20 μ mの範囲で同じ結晶方位をもつ傾向があることがわかった。一方、 α_2 と β_2 相の間の方位関係は単一ではなく、結晶粒により $\{0001\}_{\alpha_2} // \{110\}_{\beta_2}$ や $\{10\bar{1}0\}_{\alpha_2} // \{110\}_{\beta_2}$ の関係が認められた。Fig.8(b)は像(a)左下の領域Fから得られた制限視野電子回折図

形である。回折図形には β_2 相の基本格子反射に加えて、 $hkl=0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ に弱い反射が現れている。これと同様の弱い反射はFig.7(a)にも観察されている。Fig.8(b)の $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 反射で結像した暗視野像Fig.8(c)には針状 α 相が認められ(図中矢印)、回折図形中の弱い反射は針状 α 相の生成によるものであることがわかる。 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 反射は 110_{β_2} または $\bar{1}01_{\beta_2}$ 方向へ伸びているが、これは針状 α 相が $[011]_{\beta_2}$ 方向に長い形状をもっているためである。

4 考察

以上の解析結果から、今回のTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の凝固および相変態過程は以下のように解釈される。まず、液相からの凝固により β デンドライトが生成する。Fig.5のEPMA分析の結果は、初晶 β デンドライトではMoの濃化が、 β デンドライトを取り囲む液相ではAlとTiの濃化が起こったことを示唆している。これは、PREP処理における大きな冷却速度と、Mo原子の拡散速度が小さいことが原因と考えられる。 β デンドライトを取り囲む液相の組成が $(L+\alpha+\beta)$ の領域に達すると、初晶 β デンドライトの成長は止まり、直ちに $L+\beta \rightarrow L+\beta+\alpha$ の包晶反応により α 相が晶出する。このとき、 α 相は初晶 β 相の形態を保ちながら生成し、最終的に“バラの花”の形態をもつ $(\alpha_2+\beta_2)$ デンドライト組織が形成される。一方、初晶 β 相の内部では $B2$ 規則化、 $\beta \rightarrow \beta_2$ が起こる。その後、針状の α 相が β_2 マトリクスとBurgersの方位関係を保ちながら生成し、針状 α または α_2 相を含む β_2 マトリクスが形成される。以上、PREP処理におけるTi₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の2つの異なる相転移過程をまとめると次のようになる。

- ・デンドライト部： $L \rightarrow L+\beta \rightarrow L+\beta+\alpha \rightarrow \beta \text{ (または } \beta_2) + \alpha \rightarrow \beta_2+\alpha_2$
- ・等軸粒部： $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_2+\alpha \rightarrow \beta_2+\alpha_2$

5 結論

本研究では、PREPにより作製した3元系Ti₅₀Al₄₅Mo₅合金粉末の微細組織を詳細に解析した。粉末は等軸粒とデンドライトから成る不均一な組織をもっている。等軸粒部はマトリクスが β_2 相であり、Burgersの方位関係を持って生成した針状の α または α_2 相を含んでいる。等軸粒組織の形成過程は、 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_2+\alpha \rightarrow \beta_2+\alpha_2$ のように表される。一方、“バラの花”型の形態を示すデンドライト部は主として等軸 α_2 粒から成り、 α_2 粒間には少量の β_2 粒が存在している。このデンドライト組織の形成過程は、 $L \rightarrow L+\beta \rightarrow L+\beta+\alpha \rightarrow \beta \text{ (または } \beta_2) + \alpha \rightarrow \beta_2+\alpha_2$ と表さ

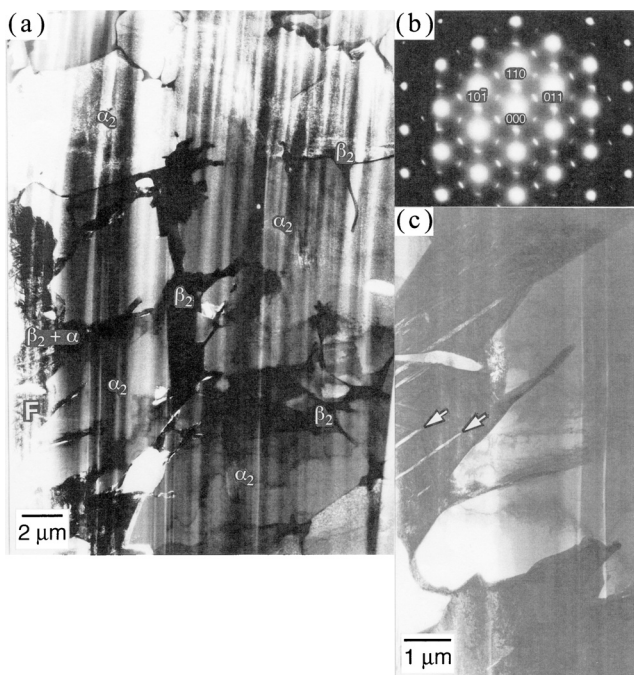


Fig.8 (a)：粉末表面部の 110_{β_2} 暗視野像
2~10 μ mの α_2 等軸粒と少量の β_2 粒から成っている。
(b)：像(a)中の領域Fから得られた $[1\bar{1}1]_{\beta_2}$ 回折図形
 α 相の生成を示す反射が $hkl=0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ に現れている。
(c)： $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 反射で結像した領域Fの暗視野像
針状 α 相が β_2 粒から生成している(図中矢印)。

れる。粉末内部でこのような2種類の微細組織が生成されるのは、急凝固過程中に液相の局所的な組成が変化するためであると考えられる。

謝辞

本研究は、日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会「相分解による組織形成過程研究会」における活動成果の一部である。また、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金ならびに日本学術振興会科学研究費補助金によった。PREP粉末試料の作製には、福田金属箔粉工業(株)の熊谷良平氏のご協力を得た。EBSD分析では九州大学の吉田冬樹氏ならびに池田賢一氏に、EPMA分析では同大学の若杉孝三氏にご協力いただいた。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 磯西和夫, 時実正治: 鉄と鋼, 76 (1990), 50.
- 2) 磯西和夫, 貴戸信治, 時実正治: 鉄と鋼, 76 (1990), 93.
- 3) 熊谷良平: まてりあ, 37 (1998), 488.
- 4) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: Mater. Sci. Eng., A124 (1990), 83.
- 5) M. Nishida, T. Tateyama, R. Tomoshige, K. Morita and A. Chiba: Scripta Metall. Mater., 27 (1992), 335.
- 6) M. Nishida, Y. Morizono, T. Kai, J. Sugimoto, A. Chiba and R. Kumagae: Mater. Trans., JIM, 38 (1997), 334.
- 7) 沙達, 波多 聡, 桑野範之, 沖 憲典: 九州大学大学院総合理工学研究科報告, 16 (1994), 185.
- 8) N. Kuwano, S. Da, T. Hashimoto, S. Hata and K. Oki: Abs. CALPHAD XXIV (1995), 38.
- 9) A. K. Singh and D. Banerjee: Metall. and Mater. Trans., 28A (1997), 1745.
- 10) A. K. Singh and D. Banerjee: Metall. and Mater. Trans., 28A (1997), 1735.
- 11) J. J. Valencia, C. McCullough, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall., 37 (1989), 2517.
- 12) 吉田冬樹, 久保田誠, 池田賢一, 中島英治, 阿部弘: 九州大学中央分析センター報告, 16 (1998), 16.
- 13) P. R. Alonso and G. H. Rubiolo: Phys. Rev. B, 62 (2000), 237.
- 14) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Metall., 37 (1989), 1321.
- 15) J. M. Manero, F. J. Gil and J. A. Planell: Acta Mater., 48 (2000), 3353.

(2001年9月28日受付)